

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 01 131 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 01 131.3
㉑ Anmeldetag: 17. 1. 90
㉒ Offenlegungstag: 18. 7. 91

⑤1 Int. Cl.⁵:
A 22 C 13/00
B 32 B 1/08
B 32 B 27/32
B 32 B 27/34
B 65 D 65/40
B 65 D 37/00

DE 4001131 A1

⑦1 Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Stenger, Karl, 6220 Rüdelsheim, DE; Graß, Günther,
6204 Taunusstein, DE; Beissel, Dieter, 6200
Wiesbaden, DE

⑤4 Mehrschichtige künstliche Wursthülle auf Polyamidbasis

⑤7 Die künstliche Wursthülle aus einem mehrschichtigen Schlauch ist aus einer äußeren Polyamidschicht, einer inneren Polyolefinschicht und einer mittleren Schicht zum Verbinden der inneren und äußeren Schicht aufgebaut. Die innere Polyolefinschicht enthält ein Mischpolymeres, welches aus Einheiten von Ethylen, Propylen oder geradkettigen Alpha-Olefinen mit 4 bis 8 C-Atomen aufgebaut ist, oder eine Mischung aus diesen Mischpolymeren. In bevorzugter Ausführungsform besteht die Polyolefinschicht aus einem Ethylen-Propylen-Butylen-Terpolymeren und/oder einem Propylen-Butylen-Copolymeren.

DE 4001131 A1

Die Erfindung bezieht sich auf eine mehrschichtige schlauchförmige künstliche Wursthülle aus einer äußeren Schicht auf Basis von Polyamid, einer inneren Schicht aus Polyolefin, die mit dem umhüllten Gut, insbesondere mit der Wurstmasse in Kontakt kommt, und einer Zwischenschicht zur Verbindung der beiden Schichten.

Herkömmliche Verpackungshüllen dieser Art zeigen den Nachteil, daß nach dem Brühen oder Kochen der mit Wurstmasse gefüllten Hülle zwischen der Hüllinnenwand und der Wurstmasse kein Kontakt mehr vorhanden ist. Es haben sich Zwischenräume zwischen der Wurstmasse und der Hülle gebildet, wodurch flüssige Bestandteile aus der Wurstmasse austreten und in die Zwischenräume gelangen können. Die Hülle umgibt die Wurstmasse nicht mehr prall und eng, sondern zeigt ein faltiges Aussehen. Nach dem Abkühlen der Wurst bildet sich aus der abgesonderten Flüssigkeit ein unerwünschter Geleeabsatz im Zwischenraum zwischen Hülle und Wurstmasse, der die Wurst unansehnlich und praktisch unverkäuflich macht.

Zur Lösung dieses Problems soll nach der DE-A-33 08 296 die äußere Polyamidschicht einer Schlauchhülle mit dem genannten Schichtaufbau im kristallisierten und befeuchteten Zustand gehalten werden. Nach dem prallen Befüllen des Schlauches mit einem heißen pastösen Lebensmittel trocknet die äußere Polyamidschicht aus, wodurch die Schlauchhülle nach dem Abkühlen elastisch fest und ohne Faltenbildung auf den Inhalt aufschumpfen soll. Dieses Verfahren ist allerdings sehr aufwendig und hat bisher keine praktische Bedeutung erlangt.

Nach der DE-A-38 16 942 soll zur Vermeidung der Faltenbildung die innenseitige Schicht aus Polyolefinharz mit Koronaentladung behandelt und gegebenenfalls zusätzlich mit Stärkepulver bestreut werden. Wieder eine andere Problemlösung sieht die EP-A-01 27 296 (US-A-46 06 922) vor. Danach soll für die Innenseite der Hülle ein Ionomer verwendet werden, welches mit ionisierender Strahlung zu behandeln ist. Diese neueren Vorschläge zeigen somit den Nachteil, daß zur Verhinderung von Faltenbildung und Geleeabsatz eine zusätzliche Behandlung der Polyolefinschicht erforderlich ist.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, eine schlauchförmige künstliche Wursthülle mit dem bekannten mehrschichtigen Aufbau aus Polyamid, Klebstoff und Polyolefin anzugeben, welche nach dem Stopfen der Hülle sowie Erhitzen und Abkühlen der Wurst faltenfrei an der umhüllten Wurstmasse haften bleibt. Der Lösungsweg soll gegenüber den bisher bekannten Lösungsvorschlägen einfacher und trotzdem wirksam sein.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die mehrschichtige künstliche Wursthülle mit den in Anspruch 1 genannten Merkmalen. Die abhängigen Ansprüche geben zweckmäßige Ausführungen der Wursthülle an.

Die schlauchförmige Wursthülle zeigt den bekannten mehrschichtigen Aufbau aus äußerer Polyamidschicht, einer mittleren relativ dünnen Klebstoff- oder Haftvermittlerschicht und einer inneren Polyolefinschicht.

Die Polyamidschicht besteht aus einem Reaktionsprodukt einer vorzugsweise aliphatischen gesättigten Dicarbonsäure mit vorzugsweise aliphatischen gesättigten Diaminen. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind Terephthalsäure und Isophthalsäure, bevorzugt

sind Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und Dodecandicarbonsäure, geeignete Diamine sind Phenylendiamin und Xylylendiamin, bevorzugt sind Tetra-, Penta-, Hexa- und Octa-methylen-diamin, besonders bevorzugt ist Hexamethylen-diamin. Weiterhin kann das Polyamid auch aus Einheiten von Omega-Aminocarbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen oder deren Lactamen aufgebaut sein, beispielsweise von 11-Aminoundecansäure oder Laurinlactam, bevorzugt Caprolactam. Das Polyamid kann ferner wenigstens ein Copolyamid umfassen, welches verschiedene der genannten Diamin- und Dicarbonsäure-Einheiten enthält. Ein bevorzugtes Copolyamid besteht aus Caprolactam-, Hexamethylen-diamin- und Adipinsäure-Einheiten. Besonders bevorzugte Polyamide sind Polyamid 6, Polyamid 66 und Polyamid 6/66.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Polyamidschicht noch weitere Polymere, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% Polyester, wie es in der EP-A-01 76 980 (US-A46 59 599) beschrieben ist. Durch den Zusatz von Polyester wird die biaxiale Streckung des Schlauches erleichtert, d. h. die erforderliche Reckkraft wird überraschenderweise herabgesetzt. Außerdem zeigt diese bevorzugte Ausführungsform eine ausgezeichnete Kalibrierkonstanz, so daß daraus gefertigte großkalibrige Würste beim Aufhängen durch das Gewicht der Wurstmasse nicht ausbeulen.

Der in der Polymermischung vorhandene Polyester ist ein Kondensationsprodukt von Diolen und aromatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Terephthalsäure und gegebenenfalls zusätzlich Isophthalsäure. In geringem Umfang kann der Polyester mit aliphatischen Dicarbonsäuren, wie z. B. Adipinsäure, modifiziert sein. Die Diole sind insbesondere aliphatische Verbindungen der Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ($n=2-8$), wie Äthylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,3-Propylenglykol oder Hexamethylenglykol, und alicyclische Verbindungen wie 1,4-Cyclohexandimethanol. Ganz besonders bevorzugt wird Polybutylenterephthalat in der Polymermischung verwendet. Der Anteil des Polyesters beträgt maximal 25 Gew.-% bezogen auf die Polymermischung.

Das Polyolefin der Schlauchinnenwand ist ein Mischpolymeres von Ethylen, Propylen oder geradkettigen Alpha-Olefinen mit 4 bis 8 C-Atomen oder eine Mischung aus diesen Polymeren. Der Anteil der Alpha-Olefine mit 5 bis 8 C-Atomen ist gewöhnlich kleiner als 10 Gew.-%. Vorzugsweise ist das Mischpolymeres ein Ethylen-Propylen-Butylen-Terpolymere und/oder Propylen-Butylen-Copolymeres. Besonders geeignet ist eine Polymermischung aus dem Terpolymer und Copolymer im Gewichtsverhältnis 6 : 4 bis 4 : 6, vorzugsweise 1 : 1. Das Terpolymere enthält zweckmäßigerweise 0,8 bis 2 Gew.-% Ethylen-Einheiten, 2 bis 3,5 Gew.-% Butylen-Einheiten, Rest Propylen-Einheiten. Das Copolymer ist gewöhnlich aus 60 bis 75 Gew.-% Propylen-Einheiten und 40 bis 25 Gew.-% Butylen-Einheiten aufgebaut. Wird eine Mischung aus dem Terpolymeren und dem Copolymeren eingesetzt, so enthält diese insgesamt 0,1 bis 7 Gew.-% Ethylen-Einheiten, 53 bis 89,9 Gew.-% Propylen-Einheiten und 10 bis 40 Gew.-% Butylen-Einheiten. Als besonders geeignet hat sich das Copolymeres aus Alpha-Olefinen erwiesen, welches die Firma Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., unter dem Namen TAF-MER XR-106 L vertreibt.

Außer dem genannten $\text{C}_2/\text{C}_3/\text{C}_4$ - und C_3/C_4 -Mischpolymer enthält die innere Schicht gegebenenfalls noch weitere Polyolefine, insbesondere Polyethylen wie LDPE und LLDPE, Propylenhomopolymer und/oder

C₂/C₃-Copolymer. Ihr Anteil beträgt gewöhnlich weniger als 50 Gew.-% bezogen auf die innere Schicht.

Die Zwischenschicht dient zur Verbindung der polaren Polyamidschicht mit der unpolaren Polyolefinschicht und besteht aus einem chemisch modifizierten Polyolefin, ausgewählt aus der Gruppe der Ethylenvinylacetat-Copolymere, HDPE, gummi-modifiziertes HDPE. Die chemische Modifizierung erfolgt durch funktionelle Gruppen am Polymer, die zum Polyamid der Außenschicht eine starke Bindung ausbilden. Hierzu gehören Mischungen von Pfropfcopolymeren von HDPE und mindestens einem ungesättigten ringförmigen Carbonsäureanhydrid in Mischung mit Copolymeren von Ethylen und einem ethylenisch ungesättigten Ester und/oder in Mischung mit Polyolefinharz auf Basis von Homo- oder Copolymeren des Ethylens mit einem Alpha-Olefin mit 3 bis 8 C-Atomen. Als Klebstoff sind ferner geeignet alkylcarboxyl-substituierte Polyolefine, z. B. Ionomere, sowie Acrylate bzw. Methacrylate.

Die Wursthülle wird als nahtloser dreischichtiger Schlauch nach dem Blasverfahren coextrudiert. Das Material läßt sich anschließend problemlos biaxial strecken. Gegebenenfalls erfolgt nach dem Streckprozeß eine Thermofixierung, um den Schlauch ausreichend hitzeschrumpffest zu machen. Der Schlauchdurchmesser wird entsprechend dem gewünschten Wurstkaler gewährt. Bei der Verwendung der Hülle für Koch- und Brühwürste zeigt sie das übliche Schlauchkaliber von 30 bis 150, insbesondere 40 bis 120 mm. Die Dicke der Außenschicht beträgt im allgemeinen 20 bis 35 Mikrometer, die Dicke der Polyolefinschicht 5 bis 20 Mikrometer und die Dicke der Zwischenschicht 1 bis 8 Mikrometer.

Die Durchlässigkeit der Wursthülle gegenüber Wasserdampf ist sehr gering. Die Neigung zu Geleeabsatz und Faltenbildung der Hülle an der fertigen Wurst ist stark verringert.

Die biaxial streckorientierte Schlauchhülle erreicht trotz geringer Wandstärke hohe Festigkeit und Kaliberkonstanz. Sie ist formstabil und klippfest. Der dreischichtige Verbund ist unter den Bedingungen der Wursterstellung untrennbar, d. h. selbst beim Brühen und Kochen mit heißem Wasser und bei der Lagerung im Kühlraum knapp oberhalb von 0°C tritt keine Delaminierung der Schichten ein.

Patentansprüche

1. Künstliche Wursthülle aus einem mehrschichtigen Schlauch, aufgebaut aus einer äußeren Polyamidschicht, einer inneren Polyolefinschicht und einer mittleren Schicht zum Verbinden der inneren und äußeren Schicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polyolefinschicht ein Mischpolymeres, welches Einheiten von Ethylen, Propylen oder geradkettigen Alpha-Olefinen mit 4 bis 8 C-Atomen enthält, oder eine Mischung aus diesen Mischpolymeren umfaßt.
2. Wursthülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinschicht ein Ethylen-Propylen-Butylen-Terpolymeres und/oder ein Propylen-Butylen-Copolymeres umfaßt.
3. Wursthülle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinschicht noch weitere Polyolefine, insbesondere Polyethylen, Polypropylen und/oder Ethylen-Propylen-Copolymer enthält.
4. Wursthülle nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinschicht eine Mischung von C₂/C₃/C₄-Terpolymer und C₃/C₄-Co-

polymer umfaßt, wobei die Mischung einen Gehalt von 0,1 bis 7 Gew.-% Ethylen, 10 bis 40 Gew.-% Butylen, Rest Propylen, besitzt.

5. Wursthülle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Polyamidschicht bis zu 25 Gew.-% Polyester, insbesondere Polybutylenterephthalat enthält.

6. Wursthülle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Polyamidschicht aus aliphatischen Dicarbonsäure-Einheiten und aliphatischen Diamin-Einheiten und/oder Einheiten von Omega-Aminocarbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen oder deren Lactamen aufgebaut ist.

7. Wursthülle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Polyamidschicht aus Caprolactam- und/oder Hexamethylen-diamin- und Adipinsäure-Einheiten aufgebaut ist.

8. Wursthülle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Schicht ein modifiziertes Polyolefinharz, vorzugsweise ein Ethylenvinylacetat-Copolymeres, HDPE, gummi-modifiziertes HDPE oder alkylcarboxyl-substituiertes Polyolefin ist.

9. Wursthülle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Schicht aus einem Pfropfpolymeren von HDPE und mindestens einem ungesättigten ringförmigen Carbonsäureanhydrid in Mischung mit Copolymeren von Ethylen und einem ethylenisch ungesättigten Ester und/oder in Mischung mit Polyolefinharz auf Basis von Homo- oder Copolymeren des Ethylens mit einem Alpha-Olefin mit 3 bis 8 C-Atomen aufgebaut ist.

10. Wursthülle nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Schlauch coextrudiert und biaxial streckorientiert ist.